

УДК 541.64 + 678.742

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА НА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ
СИСТЕМЕ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫЙ ТИТАН — ЭФИРАТЫ
АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В. П. Мардыкин, В. К. Бадаев

Совсем недавно считалось, что простые эфиры дезактивируют катализаторы полимеризации α -олефинов (этилен, пропилен) [1—3]. Это объясняли тем, что эфиры, являясь электронодонорными соединениями, взаимодействуют с одним из компонентов комплексного катализатора ($TiCl_4 - AlR_3$), а именно, с алюминийалкилом. При этом образуются устойчивые комплексы типа $AlR_3 \cdot OR_2'$. Эти комплексные эфираты алюминийалкилов в сочетании с четыреххлористым титаном не способны давать катализически активные системы для полимеризации α -олефинов. Этими соображениями, по-видимому, и объяснялся тот факт, что изучением свойств и применением эфиратов алюминийалкилов до настоящего времени почти не занимались.

С другой стороны, хорошо известно, что магнийорганические соединения получили широкое распространение только после того, как стали известны их эфираты (реактив Гриньера). С алюминийорганическими соединениями этого пока не произошло по следующим причинам. Во-первых, алюминийалкилы получили применение в основном в качестве металлоорганического компонента катализаторов полимеризации, а для этой цели эфираты считались неэффективными. Во-вторых, эфираты алюминийалкилов до настоящего времени были труднодоступными соединениями. Описанные в литературе методы синтеза этих эфиратов по своей сложности и опасности не уступали синтезу алюминийалкилов [3—5].

Однако в последние годы положение несколько изменилось, так как эфираты алюминийорганических соединений стали привлекать внимание исследователей. Так, было установлено, что если вместо эфиров, производных алифатических углеводородов, применять анизол (эфир с ароматическим радикалом), то эфират на его основе активен при полимеризации этилена [3]. Кроме того, появилось сообщение [6], в котором указывается, что в присутствии определенного количества эфира на катализической системе $Al(C_2H_5)_3 - TiCl_3$ получается полипропилен с несколько лучшими физико-химическими свойствами (с более высокой плотностью и температурой плавления). При этом оказалось, что добавки эфиров увеличивают начальную скорость полимеризации и молекулярный вес полимера.

На основании этих фактов можно сделать вывод, что, применяя добавки эфиров (или соответствующий эфират), можно регулировать процесс полимеризации с целью получения полимеров с определенными физико-механическими свойствами, а эти свойства, как известно, в свою очередь определяют метод переработки полимера [7].

В патентной литературе появились указания о применении эфиратов алюминийалкилов в процессах полимеризации диеновых углеводородов с целью получения полимеров *цис*-конфигурации изопрена [5, 8] и бутадиена [5].

Отсюда становится очевидной перспективность применения эфиратов вместо алюминийалкилов в процессах полимеризации. Кроме того, если метод синтеза эфиратов алюминийалкилов сделать широко доступным и относительно простым, то они смогут вытеснить магнийорганические соединения из ряда областей их применения.

Но это не самое главное. Так может оказаться (а имеющиеся результаты наводят на эту мысль), что каталитические системы на основе эфиратов алюминийорганических соединений будут являться более стабильными; в ходе полимеризации (например, при наличии примесей в мономере или растворителе) они будут менее изменчивыми. Катализаторы на основе эфиратов будут менее чувствительны к загрязнениям и примесям, содержащимся в мономере и растворителе; хорошо известно, какие высокие требования в отношении чистоты предъявляются сейчас к исходным соединениям, применяемым в процессах каталитической (ионной) полимеризации.

Из сказанного выше следует, что каталитические системы на основе эфиратов алюминийалкилов могут найти применение в промышленных масштабах вместо алюминийорганических соединений при полимеризации непредельных углеводородов и их производных.

Целью настоящей работы являлось изучение активности каталитической системы на основе эфиратов фенетола и алюминийорганических соединений при полимеризации этилена, а также изучение важнейших свойств получаемого полимера.

Экспериментальная часть

Полимеризацию этилена проводили при атмосферном давлении в стеклянном цилиндрическом реакторе объемом 350 мл с обратным холодильником, мешалкой и барботером. Перед началом полимеризации реактор вакуумировали и заполняли этиленом; затем в реактор помещали 200 мл *n*-гептана, очищенного от непредельных соединений обработкой H_2SO_4 и $KMnO_4$ и перегнанного над металлическим натрием. Растворитель еще 10 мин. продували этиленом.

В нагретый до 50° *n*-гептан вносили компоненты катализатора. Температуру 50° поддерживали на протяжении всего процесса полимеризации. Сначала в реактор вносили 0,2 г (~1 моль) $TiCl_4$ (технический, перегнанный над медной стружкой), затем при работающей мешалке в течение 1 мин. вводили соответствующее количество раствора эфирата триэтилалюминия в октане. Приблизительно через минуту в реакторе образовывался коричневый комплекс, и начиналось поглощение этилена.

Применяемый газ, содержащий 98–99% C_2H_4 , следы C_2H_2 и 0,001–0,004% O_2 , сушили активированной Al_2O_3 и цеолитами марки 4A. В результате такой осушки этилен имел влажность, соответствующую точке росы — 45—52°. Подачу этилена регулировали таким образом, что в реактор всегда подавался избыток газа, который удалялся через обратный холодильник.

О количестве этилена, вступившего в реакцию, судили по разности показаний газовых счетчиков (ГСБ-400) на входе этилена в реактор и на выходе из него.

После уменьшения скорости поглощения этилена до незначительной (~0,2 г за 10 мин.) процесс полимеризации прерывали, вводя в реактор 100 мл этилового спирта. Полимер два раза промывали этиловым спиртом при перемешивании на воздухе и сушили при 60—70°.

Для полученного вышеописанным способом полииэтилена проводили определение температуры плавления, предела прочности при растяжении σ, относительного удлинения при разрыве (E) и пластичности. Из значений последней графически определяли характеристическую вязкость $[\eta]$ (соответствующую растворам полимера в декалине при 135°).

В качестве металлоорганического компонента комплексного катализатора (совместно с $TiCl_4$) применяли октановый раствор, содержащий 12 г $Al(C_2H_5)_2Br \cdot C_6H_5OC_2H_5$ (Э-1) и 4,5 г $Al(C_2H_5)_3 \cdot C_6H_5OC_2H_5$ (Э-2) в 100 мл.

Способ получения этого раствора будет описан в следующем сообщении.

В таблице приведены результаты опытов по полимеризации этилена на изучаемой системе. Данные этой таблицы можно сравнить по выходу этилена с результатами опытов Гайзелера и Кноте [3], которые применяли в качестве компонента катализатора чистый эфират состава $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$ или $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$.

Условия полимеризации и свойства получаемого полиэтилена

Взято, ммолей		Время полимеризации, мин.	Выход полимера, г	Т. пл., °C	σ ($\kappa\text{Г}/\text{см}^2$)	E, %	[η]
Э-1	Э-2						
0,63	0,29	215	13	124—126	248	468	2,05
0,92	0,42	190	21	127—133	328	748	3,31
0,92	0,42	150	14	126—129	265	700	2,81
1,42	0,65	120	23	126—132	317	470	7,83
1,92	0,88	110	22	128—132	353	475	7,2
1,92	0,88	150	25	130—135	310	480	—
3,8	1,72	110	20	126—135	270	560	3,8
3,8	1,72	150	19	129—133	334	500	5,94
3,8	1,72	260	23	127—135	353	465	6,58

Из такого сопоставления видно, что каталитическая активность (вычисленная по формуле M / mt , где M — вес полимера, t — вес катализатора и t — время полимеризации) изученной нами системы не уступает активности системы, которую описали указанные авторы. При этом необходимо подчеркнуть, что они применяли чистые эфираты, а мы — растворы эфиратов.

Из приведенных в таблице значений важнейших свойств полимера следует, что получаемый на изученной нами каталитической системе полиэтилен является высококристаллическим продуктом. По своим характеристикам он аналогичен полиэтилену низкого давления (содержание кристаллической фазы 80—90 %) [7], в то время как в сообщении [5] указывается, что эфираты алюминийалкилов могут быть использованы для получения аморфных (по-видимому, низкокристаллических) полимеров из моноолефинов. По своим показателям полученный нами полимер сильно отличается от полиэтилена высокого давления, степень кристалличности которого составляет только 55—65 %.

Авторы считают своим долгом выразить благодарность Н. М. Чиркову за внимание и ценные советы при обсуждении темы.

Выводы

1. Изучена полимеризация этилена при атмосферном давлении и 50° на новой каталитической системе четыреххлористый титан — раствор эфиратов фенетола и алюминийорганических соединений.
2. Показано, что предлагаемая каталитическая система имеет высокую активность, не уступающую системам на основе чистых эфиратов алюминийалкилов.
3. Изучены физико-химические свойства полиэтилена, получаемого на этой каталитической системе и показано, что они идентичны свойствам полиэтилена низкого давления.

Белорусский государственный
университет им. В. И. Ленина
Научно-исследовательский
институт полимеризационных
пластмасс

Поступила в редакцию
4 III 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Веселы, Й. Амброж, Р. Виллиам, О. Гамржик, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960 г., секция II, стр. 337.
 2. K. Vesely, I. Ambroz, J. Polymer Sci., 55, 25, 1961.
 3. G. Geiseler, W. Knotte, Chem. Ber., 91, 2446, 1958.
 4. Б. В. Ерофеев, С. Ф. Наумова, Н. Ф. Кулевская, В. П. Мардыкин, Л. Г. Цыкало, Высокомолек. соед., 3, 1705, 1961.
 5. E. Catteralle, Англ. пат. 880998, 1961; РЖХим, 19П238, 1962.
 6. H. Kodama, J. Atarashi, Koguo Kagaku Zasshi (J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec.), 64, 1140, 1961.
 7. Полиэтилен низкого давления, Госхимиздат, Л., 1960.
 8. Австрал. пат. 232365, 1961; РЖХим, 18П513, 1962.
-

POLYMERIZATION OF ETHYLENE OVER THE CATALYTIC SYSTEM TITANIUM TETRACHLORIDE — ORGANOALUMINUM ETHERATES

V. P. Mardykin, V. K. Badaev

Summary

The polymerization of ethylene over a new catalytic system: titanium tetrachloride — solution of the etherates of phenetole and organoaluminum compounds has been investigated at atmospheric pressure and 50° C. This system is very active for the polymerization of ethylene, being not inferior to catalysts of pure alkylaluminum etherates.